

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 132**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/06** (2006.01)

**D06M 15/263** (2006.01)

**D06M 15/55** (2006.01)

**D06M 15/693** (2006.01)

**C09J 109/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2013 PCT/IB2013/060693**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14091376**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2013 E 13818447 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017 EP 2931791**

54 Título: **Un material de inmersión para telas de cordones y un método de producción del mismo**

30 Prioridad:

**13.12.2012 TR 201214628**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**10.07.2017**

73 Titular/es:

**Kordsa Global Endustriyel Iplik ve Kord Bezi Sanayi ve Ticaret Anonim Sirketi (100.0%)  
Alikahya Fatih Mahallesi Sanayi Caddesi No:90  
Izmit  
41310 Kocaeli, TR**

72 Inventor/es:

**CEVAHIR, NACIDE NURCIN;  
ACAR, ALI ERSIN y  
BAS, SERKAN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 623 132 T3

Aviso:En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Un material de inmersión para telas de cordones y un método de producción del mismo

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a una disolución de inmersión para telas de cordones que hacen posible que las fibras sintéticas y el caucho se adhieran entre sí proporcionando una fase entre dichas dos estructuras, y que es respetuosa con el medio ambiente, y un método de producción de la misma.

**Antecedentes de la invención**

- 10 Puesto que las estructuras químicas de las fibras sintéticas usadas en la producción de tela de cordón y el caucho son considerablemente diferentes entre sí, dichos materiales son incompatibles entre sí en términos de sus estructuras química y física. Las fibras sintéticas tienen alta resistencia y bajo alargamiento mientras que los cauchos contrariamente son materiales poliméricos que tienen alto alargamiento y baja resistencia. Los grupos polares (grupos amida, hidroxilo y carbonilo) presentes en la estructura de las fibras sintéticas son incompatibles con las estructuras no polares del caucho. Esta incompatibilidad se elimina con látex de resorcinol formaldehído (RFL, por sus siglas en inglés) a base de agua que forma una fase entre el cordón y el caucho y hace posible que el caucho y la fibra se adhieran entre sí.

- 15 La principal función del RFL es servir como adhesivo para adherir dos estructuras incompatibles al formarse una fase entre la fibra y el caucho. El grupo funcional RF dentro del RFL se adhiere a los grupos polares de la fibra, el grupo látex (L) se adhiere a la fibra con vulcanización y se forma la estructura de material compuesto de caucho-fibra. La aplicación de neumáticos para vehículos está entre los ejemplos de productos más significativos en los que se usa dicha estructura de material compuesto. Los adhesivos de RFL a base de agua se aplican sobre la tela de cordón durante el procedimiento de "inmersión" que es la etapa final de la producción de tela de cordón. La resistencia de los enlaces formados entre el caucho y el cordón se examina con ensayos de adherencia. La adherencia es un parámetro muy importante en productos de caucho reforzados con cordones de alta tenacidad. El motivo es que la adherencia entre el cordón y el caucho es un factor crítico que afecta el rendimiento de los neumáticos.

Se han presentado en diversos estudios disoluciones de inmersión exentas de formaldehído para materiales de caucho reforzados con cordón.

- 20 El documento de patente de EE.UU. n° 2012/0041113, una solicitud conocida en el estado de la técnica, describe la preparación de una composición que comprende epoxi, isocianato bloqueado, agente de curado de epoxi y látex de vinilpiridina.

- 25 El documento de patente internacional n° WO 96/00749, otra solicitud conocida en el estado de la técnica, describe la aplicación de disoluciones de inmersión formuladas con tres resinas epoxi funcionales, estireno-butadieno-vinilpiridina y látex de estireno-butadieno-acrilonitrilo-ácido acrílico al material de tereftalato de polietileno (PET) y resistencia de adherencia con caucho.

El documento de patente de EE.UU. n° 5.118.545, otra solicitud conocida en el estado de la técnica, describe la síntesis de una aramida con múltiples enlaces dobles. Se afirma que la resina sintetizada se aplica sobre la tela de cordón basada en aramida y los dobles enlaces en las resina de aramida se vulcanizan con los dobles enlaces en el caucho, y los grupos amida proporcionan adherencia física a la fibra de aramida.

- 30 El documento de patente de EE.UU. n° 4.472.463, otra solicitud conocida en el estado de la técnica, describe la inmersión de fibras de PTE activadas no adhesivas con un procedimiento de inmersión de dos etapas. La primera etapa de inmersión comprende epoxi de glicidil éster aromático e isocianato bloqueado, mientras que la segunda etapa de inmersión comprende dos látex distintos. El primer látex es un copolímero de estireno-butadieno-vinilpiridina, y el otro es un copolímero de ácido acrílico-metacrilato de metilo. Se afirma que se obtienen mayores valores de adherencia en ensayos de adherencia en H en comparación con la disolución de inmersión de RFL.

- 35 El documento de patente de EE.UU. n° 2004/0249053, otra solicitud conocida en el estado de la técnica en donde se describe un material de inmersión respetuoso con el medio ambiente. En esa solicitud, el polibutadieno maleinizado se hace reaccionar con polietilenglicol y se vuelve hidrosoluble. Los cordones de PET modificados con epoxi se sumergen primero en esta resina y luego en látex de estireno-butadieno-vinilpiridina. Sin embargo, la resistencia de adherencia al despegado del caucho con cordones de PET sumergidos en esta resina es menor que la de las telas en RFL.

- 40 El documento de patente JP 2011-069020 A describe un método para producir una disolución de inmersión exenta de resorcinol formaldehído la cual se prepara mezclando una resina acrílica, un compuesto de epoxi, látex y un agente de curado de epoxi, en la que poliisocianato, aunque se menciona, no forma parte de la formulación. Los documentos de patente JP 2002-309220 A, JP 2007-046210 A, JP H03-97965 A, y JP H02-127571 A, describen

sistemas basados en resorcinol formaldehído (RF), pero completamente diferentes cuando se comparan con los sistemas de la presente invención los cuales en realidad pretenden reemplazar a los sistemas a base de RF.

La formulación adhesiva de RFL se ha usado como material adhesivo en todos los materiales reforzados con fibra sintética durante más de medio siglo debido a sus características estructurales estables y bajo coste. Sin embargo, tanto el resorcinol como el formaldehído son sustancias químicas perjudiciales puesto que constituyen un gran riesgo para la salud humana y seguridad medioambiental. Por lo tanto, su uso tiene que limitarse. Tanto las organizaciones internacionales como los clientes han venido aportando soluciones sobre este tema. Se sabe que el resorcinol produce picores y erupciones cuando entra en contacto con la piel, irrita los ojos y muestra propiedades tóxicas en el hígado y sistema cardiovascular.

El formaldehído es más perjudicial que el resorcinol para la seguridad y salud de los humanos. En 2004, el formaldehído fue clasificado como una sustancia química del grupo 2A (posible carcinógeno en humanos) por un grupo de científicos de la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC, International Agency for research on Cancer) de la Organización Mundial de la Salud, y como grupo 1 (carcinógeno para humanos) por un grupo de científicos. En 2009, la IARC incluyó el formaldehído en la lista de sustancias químicas que producen leucemia. Según éstos, se sugiere que el formaldehído es un mutágeno de gen. Incluso baja cantidades de formaldehído (1 ppm) causa irritación de ojos, nariz y garganta.

Aunque las resinas de formaldehído ofrecen ventajas en términos de coste, tanto productores como consumidores buscan otras alternativas debido a los motivos anteriormente expresados.

### Compendio de la invención

El objeto de la presente invención, es proporcionar un material de inmersión para telas de cordón que comprenda sustancias químicas más respetuosas con el medioambiente que formaldehído y resorcinol.

Otro objeto de la presente invención, es proporcionar el método de producción de la disolución de inmersión para telas de cordones que lleve menos tiempo que el método usado en el estado de la técnica.

Un objeto más de la presente invención, es proporcionar una disolución de inmersión para telas de cordones que sea de color blanco y así hacer posible producir cordones de varios colores.

### Descripción detallada de la invención

El material de inmersión para telas de cordones y un método de producción de la misma desarrollado para cumplir con el objeto de la presente invención se ilustra en la figura anexa, en la que;

La FIG. 1 es la vista del diagrama de flujo del método.

El método de producción para producir una disolución de inmersión exenta de RFL (resorcinol formaldehído) para telas de cordones, caracterizado por las etapas de:

- añadir resina polimérica acrílica al agua (11),
- ajustar el valor de pH (12),
- añadir epoxi a la composición (13),
- añadir poliisocianato a la composición (14),
- añadir látex, en donde el látex comprende monómeros de butadieno, estireno, y vinilpiridina y en donde la cantidad de sólidos dentro del látex está entre 35-45% en peso (15),
- obtener la disolución de inmersión, en donde la disolución de inmersión comprende la resina polimérica acrílica en una cantidad de 1-7% en peso, el epoxi en una cantidad de 0,6-2,5% en peso y el poliisocianato en una cantidad de 6-21% en peso (16).

En el método de producción de la invención del material de inmersión para telas de cordones (10), primero se añade al agua el material de resina acrílica funcional (polímero) que comprende ácido carboxílico (1). Se usa la funcionalidad de la resina que comprende ácido carboxílico, al menos uno de los monómeros tal como ácido acrílico, ácido metaacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido cinámico, ácido maleico. En la realización preferida de la invención, la cantidad de ácido carboxílico presente en el polímero acrílico está entre 1-50% en moles. En una realización de la invención esta proporción se mantiene entre 1-30%.

Después, se ajusta el valor de pH de esta composición que comprende agua y polímero acrílico (2). En la realización preferida de la invención, se añade hidróxido de amonio a la composición hasta que el valor de pH de la composición sea 10-11.

A continuación, se ajusta el pH al nivel deseado, añadiendo epoxi a la composición (3). En la realización preferida de la invención, el epoxi usado es una dispersión hidrosoluble o a base de agua. Al menos uno de los materiales tales como epoxi de glicerol a base de glicidilo y sorbitol, epoxi de fenol novalac, epoxi de cresol novalac se usa como epoxi. Sin embargo, su uso no se limita a éstos. En esta invención se puede usar cualquier epoxi que sea soluble en agua o que se pueda preparar en dispersión.

Luego, se añade el poliisocianato a la composición (4). En la realización preferida de la invención, se usa prepolímero de poliuretano que comprende grupos poliisocianato bloqueados a base de agua o isocianato bloqueados a base de agua. Al menos uno de diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (1,6-diisocianatohexano), diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianatos aromáticos diisocianato de 2,4- o 2,6-tolileno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de p-xileno, diisocianato de 2,4'- o 4-4'-difenilmetano, diisocianato de 1,3- o 1,4-fenileno se usa como poliisocianato solo o añadido a los polímeros. En la realización preferida de la invención, el peso molecular del prepolímero de poliuretano que comprende grupos isocianato bloqueados a base de agua está en el intervalo de 1.000-10.000 g/mol, en una realización de la invención este valor está entre 1.500-3.000 g/mol.

Después de añadir el poliisocianato, se añade el látex (5). Dentro del látex, hay monómeros de butadieno-estireno-vinilpiridina. En la invención, la cantidad de sólidos dentro del látex está entre 35-45% en peso.

La disolución de inmersión se obtiene añadiendo todos los materiales mencionados en las etapas anteriores al agua a temperatura ambiente y agitando (6).

Se usaron diferentes polímeros acrílicos, epoxis y poliisocianatos con diferentes relaciones y se prepararon 8 composiciones. La tabla obtenida se proporciona más adelante, en la que los valores de adherencia al despegado de 8 mezclas diferentes de la invención, cuyas relaciones composicionales son diferentes, se comparan con las disoluciones adhesivas de látex de resorcinol formaldehído (RFL), y los valores de adherencia al despegado de estas composiciones se clasifican según el valor de adherencia al despegado de la disolución adhesiva de látex de resorcinol formaldehído (RFL).

En la invención, se usan la relación de resina acrílica de 1-7% en peso, epoxi en una relación de 0,6-2,5%, y poliisocianato en una relación de 6-21%.

La disolución de inmersión preparada con el método de producción según la invención para telas de cordones (10) se puede usar para sumergir cordones tales como de nailon 6.6, nailon 6, tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, rayón, aramida, y no se limita a los mismos. Después, dichos cordones se preparan en ciertas construcciones (número de hilos y torsión), se sumergen en el material de inmersión de la invención y se seca a una temperatura entre 100-150°C y después se cura a una temperatura entre 200-240°C. Los cordones sumergidos se prensan en la composición de caucho (verde) no vulcanizado en moldes. Dicho material compuesto se cura por lo general a 170°C bajo presión durante aproximadamente 20 minutos, y se obtiene el cordón final.

En un ejemplo de realización de la composición, la cantidad de sólidos se determina como 15%, y el pH se ajusta en el intervalo de 10-11 añadiendo hidróxido de amonio (12). El método de disolución de inmersión de la invención se usó en sumergir cordones de nailon 6.6 torsión 396×396, valor dtex 1400, de dos capas. Los cordones sumergidos primero se secaron durante 60 segundos a 130°C, después se curaron durante 60 segundos a 235 y 230°C, respectivamente.

Se usaron Acrodur 950 y 3515 como polímero acrílico funcional. Dichos polímeros a base de agua comprenden ácido carboxílico, grupos alcohol polibásicos con 50% de sólidos.

Se usaron EX313 y EX614B como epoxi. EX313 es un epoxi de glicidilo a base de glicerol, y EX614B es resina epoxi de glicidilo a base de sorbitol. Dichas resinas son 100% solubles en agua.

Se usó Grilbond IL-6 o BN-27 como poliisocianato bloqueado o poliuretano. Grilbond IL-6 es diisocianato de 1,4-fenileno bloqueado por caprolactam a base de agua con 60% de sólidos. BN-27 es un prepolímero de poliuretano a base de agua que comprende isocianatos bloqueados con 30% de sólidos.

La cantidad de sólidos de látex de estireno-butadieno-vinilpiridina es de 41%, y el valor de pH es de 10,5.

Es posible obtener una disolución de inmersión para materiales compuestos de caucho usando sustancias químicas respetuosas con el medio ambiente según el método de producción de la disolución de inmersión de la invención (10). Además, dicho método proporciona oportunidades tales como de ahorro en coste y tiempo. Puesto que el producto final es blanco, es estéticamente atractivo y también hace posible que se puedan producir las telas de cordones en diversos colores con aditivos de pigmentos.

Dentro del marco de estos conceptos básicos, es posible desarrollar diversas realizaciones del material de inmersión de la invención para telas de cordones y un método de producción del mismo. La invención no se puede limitar a los ejemplos descritos en la presente memoria y es esencialmente como se define en las reivindicaciones.

ES 2 623 132 T3

Ejemplos de composiciones	Polímero acrílico funcional	Epoxi	Poliisocianato	Resina acrílica %	Epoxi %	Poliisocianato %	Látex %	Adherencia al despegado (clasificación)
1	Acrodur 950	EX313	IL6	3,78	2,52	7,40	86,30	102
2	Acrodur 950	EX313	BN27	1,38	0,92	20,39	77,32	88
3	Acrodur 950	EX614	IL6	4,07	1,99	7,98	85,96	66
4	Acrodur 950	EX614	BN27	1,41	0,69	20,94	76,96	90
5	Acrodur 3515	EX313	IL6	6,23	2,05	6,03	85,69	91
6	Acrodur 3515	EX313	BN27	2,57	0,85	18,83	77,75	84
7	Acrodur 3515	EX614	IL6	6,61	1,60	6,41	85,38	93
8	Acrodur 3515	EX614	BN27	2,64	0,64	19,30	77,43	89
Control	RFL							100

**REIVINDICACIONES**

1. El método de producción para producir una disolución de inmersión exenta de (RFL) resorcinol formaldehído para telas de cordones, caracterizado por las etapas de:
- añadir resina polimérica acrílica al agua,
  - ajustar el valor de pH,
  - añadir epoxi a la composición,
  - añadir poliisocianato a la composición,
  - añadir látex, en donde el látex comprende monómeros de butadieno, estireno, y vinilpiridina y en donde la cantidad de solidos dentro del látex está entre 35-45% en peso,
  - obtener la disolución de inmersión, en donde la disolución de inmersión comprende la resina polimérica acrílica en una cantidad de 1-7% en peso, el epoxi en una cantidad de 0,6-2,5% en peso y el poliisocianato en una cantidad de 6-21% en peso.
2. El método según la reivindicación 1, caracterizado por la etapa de añadir resina polimérica acrílica al agua, en donde se usa la resina acrílica funcional que comprende ácido carboxílico.
3. El método según la reivindicación 2, en donde al menos uno de los monómeros seleccionados de ácido acrílico, ácido metaacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido cinámico, ácido maleico se usa como ácido carboxílico.
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de añadir resina polimérica acrílica al agua, en donde la cantidad de monómero carboxílico presente en el polímero acrílico está en el intervalo de 1-50% en moles
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de ajustar el pH en donde se añade hidróxido de amonio hasta que el valor de pH sea 10-11.
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de añadir epoxi en la composición en donde el material de epoxi se usa como dispersión hidrosoluble o a base de agua.
7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de añadir epoxi a la composición, en donde su usa al menos uno seleccionado de glicerol a base de glicidilo, epoxi sorbitol, epoxi fenol novolac o epoxi cresol novolac.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de añadir poliisocianato en la composición, en donde se usa prepolímero de poliuretano que comprende grupos poliisocianato bloqueado a base de agua o isocianato bloqueados a base de agua.
9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de añadir poliisocianato a la composición, en donde al menos uno de diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (1,6-diisocianatohexano), diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de 2,4- o 2,6-tolileno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de p-xileno, diisocianato de 2,4'- o 4-4'-difenilmetano, diisocianato de 1,3- o 1,4-fenileno se usa como poliisocianato.
10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de obtener dicha disolución de inmersión, en donde el producto final se obtiene añadiendo al agua los materiales usados en las etapas previas y agitando a temperatura ambiente.
11. Una disolución de inmersión para telas de cordones obtenida por el método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
12. Cordones de nailon 6.6, nailon 6, tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, rayón o aramida, sumergidos en la disolución de inmersión según la reivindicación 11.

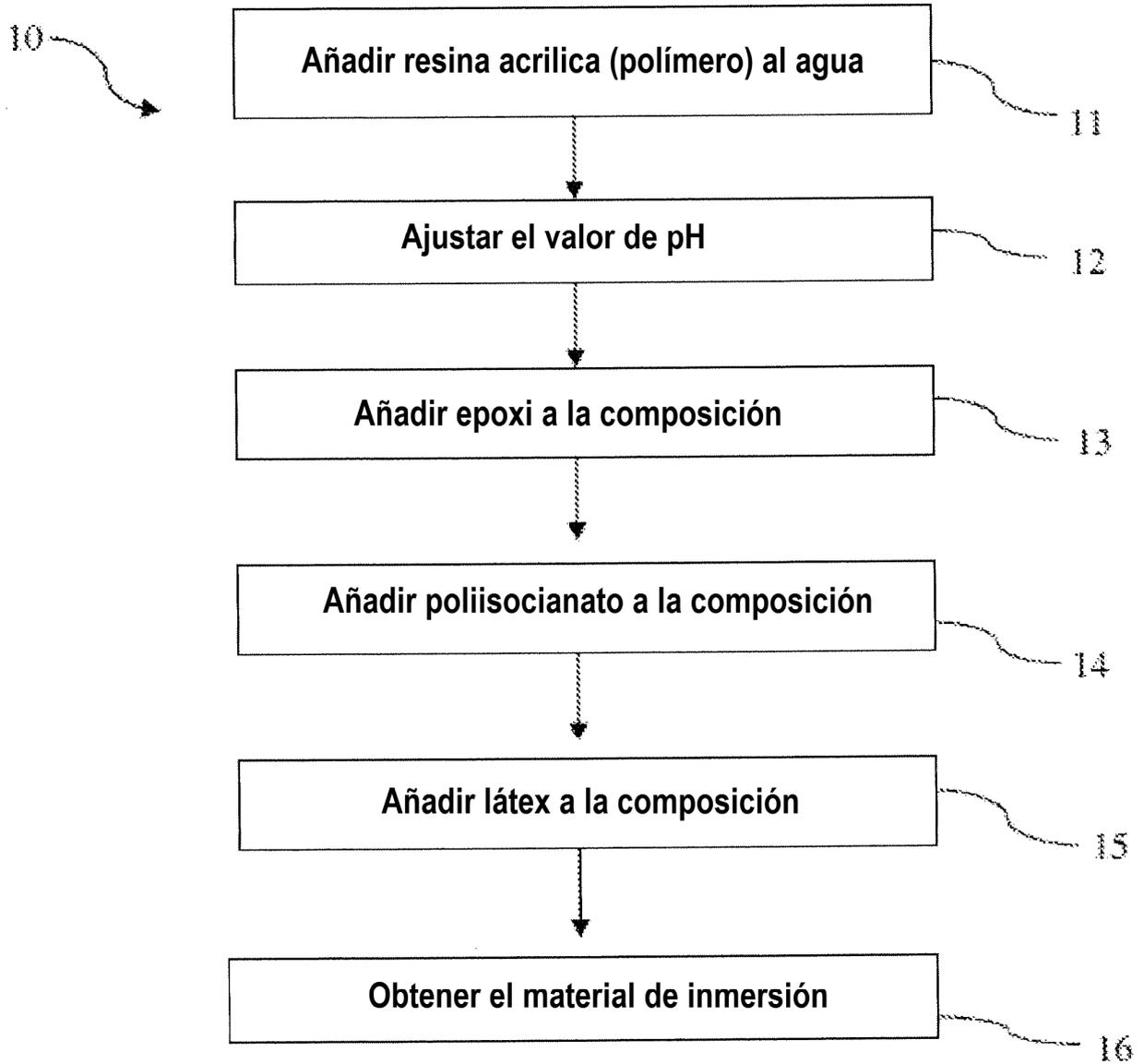


Figura 1